

University of Groningen

Intensiteitsmetingen in het ultraviolette absorptiespectrum van zuurstof

Lameris, A.J.

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1938

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Lameris, A. J. (1938). *Intensiteitsmetingen in het ultraviolette absorptiespectrum van zuurstof*. Noordhoff Uitgevers.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

INLEIDING.

Het doel van het in dit proefschrift beschreven onderzoek is, de intensiteitsverhoudingen te bepalen welke bestaan tusschen de verschillende vibratieovergangen van eenzelfde bandensysteem. Een nauwkeurige en uitvoerige bepaling van deze verhoudingen was tot nog toe slechts aan enkele systemen uitgevoerd.

Vroegere onderzoekingen.

Door MEYER en LEVIN ¹⁾ is de intensiteitsverhouding van de banden $1 \rightarrow 0$ en $2 \rightarrow 0$ van het ultrarode rotatie-vibratie spectrum van HCl in absorptie gemeten. Daar bij het tot stand komen van dit spectrum echter geen electronenovergang plaats vindt, zal deze intensiteitsverhouding door totaal andere factoren worden bepaald dan die, waarbij wel de vibratieovergang door een electronenovergang wordt begeleid. Immers in het eerste geval zullen beide trillingen, waartusschen de overgang plaats vindt, beheerscht worden door dezelfde aantrekkingswet van beide kernen; het molecuul heeft in begin- en eindtoestand dezelfde potentiaalkromme (d.i. de kromme, die de potentiële energie van de kernen t.o.v. elkaar geeft, als functie van hun afstand). Is de trilling harmonisch dan geldt als verbodsregel voor het vibratiequantumgetal: $\Delta v = \pm 1$, de band $2 \rightarrow 0$ zou in dit geval heelemaal niet mogen voorkomen. De trilling van een molecuul is echter anharmonisch; de intensiteitsverhouding van de $1 \rightarrow 0$ en $2 \rightarrow 0$ band hangt af van de anharmonicitet. Omgekeerd kunnen uit de intensiteitsverhouding van de banden conclusies worden getrokken betreffende het verloop van de potentiaalkromme.

Heeft tegelijk met de vibratie-sprong een electronenovergang plaats dan blijft de aantrekkingswet van de kernen niet dezelfde; we hebben hier te maken met twee potentiaalkrommen, één voor de benedentoestand en één voor de boventoestand. De verdeeling van de intensiteit binnen een, op deze wijze ontstaand bandensysteem hangt behalve van de vorm van beide potentiaalkrommen zéér sterk af van hun onderlinge ligging. Deze verdeeling wordt kwalitatief gegeven door het Franck-Condon-principe, dat nog besproken zal worden.

Door ORNSTEIN en VAN WIJK ²⁾ werden de intensiteitsverhou-

¹⁾ C. F. MEYER en A. A. LEVIN, Phys. Rev., 34, 52, 1929.

²⁾ L. S. ORNSTEIN en W. R. VAN WIJK, Z. Phys., 49, 315, 1928.

dingen van 4 banden uit het negatieve stikstofspectrum gemeten, in een onderzoek echter, dat meer de bedoeling had de intensiteitsverhouding van de rotatielijnen van een band te bepalen.

Door CAVALLONI¹⁾ werden de intensiteitsverhoudingen van de N_2 α -banden en van de NO β -banden gemeten, echter door de top-intensiteiten van de bandkoppen met elkaar te vergelijken, zoodat deze metingen, daar immers de structuur van de kop voor alle banden verschillend is, weinig aanspraak op nauwkeurigheid kunnen maken.

JOHNSON en TAWDE²⁾ hebben de intensiteitsverdeling in het Swan-spectrum van C_2 bepaald en deze vergeleken met de verdeling, die door het Franck-Condon-principe uit de ligging van de potentiaalkrommen kon worden afgeleid.

De intensiteitsverhouding van vele banden uit het BO β -systeem werd gemeten door ELLIOTT³⁾. Deze paste een nauwkeuriger methode toe, nl. door niet de top-intensiteiten van de bandkoppen te vergelijken, maar de geïntegreerde intensiteit daarvan. Op deze wijze werd althans eenigszins rekening gehouden met de variatie van de rotatieconstanten.

TER HORST en KRIJGSMAN⁴⁾ voerden metingen uit aan enkele banden uit het C_2 -spectrum (Swan-banden) en vergeleken de gevonden waarden met de theoretische verhouding, voor deze banden berekend door WURM.

De vijf hier genoemde onderzoeken hebben alle betrekking op emissie-bandens.

Om de mengverhouding van de isotopen van een zeker atoom te bepalen, zijn ook reeds dikwijls intensiteitsmetingen aan banden gedaan, echter aan banden van verschillende systemen, nl. het systeem van het normale molecuul en dat van het isotoop-molecuul. Hierbij was het dan ook nooit te doen om de verhouding van de overgangswaarschijnlijkheden, maar werden de overgangswaarschijnlijkheden van twee overeenkomstige vibratie-sprongen in beide systemen ondersteld aan elkaar gelijk te zijn.

Het absorptiespectrum van zuurstof.

Als het systeem, waarvan de intensiteitsverhoudingen zouden worden bepaald, kozen we het ultraviolette absorptiespectrum van

1) F. CAVALLONI, Z. Phys., 76, 527, 1932.

2) R. C. JOHNSON en N. R. TAWDE, Proc. Roy. Soc., 137, 527, 1932.

3) A. ELLIOTT, Diss. Utrecht 1930.

4) D. TH. J. TER HORST en C. KRIJGSMAN, Physica, 1, 114, 1934.

zuurstof. De banden zijn ontdekt door SCHUMANN en worden gewoonlijk ook naar hem genoemd. Ze verlopen naar rood en het traagheidsmoment van de boventoestand is zooveel grooter dan dat van de benedentoestand, dat reeds de tweede lijn van de R -tak de bandkop is gepasseerd. De P -tak en de R -tak lopen daardoor practisch parallel zoodat meerdere banden de indruk wekken uit wijde doublets te bestaan, die in werkelijkheid, zooals uit de analyse is gebleken, worden gevormd door de lijnen $P(K)$ en $R(K+2)$. Bij de banden $5 \rightarrow 0$, $6 \rightarrow 0$ en $7 \rightarrow 0$ en ook bij de banden $5 \rightarrow 1$, $6 \rightarrow 1$ en $7 \rightarrow 1$ vallen de P -tak en de R -tak zoodanig over elkaar, dat ze op onze opnamen niet gescheiden worden waargenomen.

De Schumann-banden behooren bij het bandensysteem van zuurstof dat zich van $4500 - 1750 \text{ \AA}$ uitstrekt. Het totale systeem wordt samengevat onder de naam SCHUMANN-RUNGE-banden. Behalve de ultraviolette absorptiebanden behooren ertoe ultraviolette en violette emissiebanden. Een volledige rangschikking in een vibratieschema geeft OSSENBRÜGGEN¹⁾; echter zijn niet alle banden die in zijn schema voorkomen in werkelijkheid gemeten of zelfs waargenomen. Metingen in het emissiespectrum zijn verricht door RUNGE, FESEFELDT, LOCHTE-HOLTGREVEN en DIEKE, in het absorptiespectrum door FÜCHTBAUER en HOLM, DUCLEAUX en JEANTET, LEIFSON en in de laatste tijd door CURRY en HERZBERG²⁾ en KNAUSS en BALLARD³⁾.

De banden zijn afkomstig van een $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ -overgang. Er zijn daarom drie P - en drie R -takken. De tripletsplitsing is echter zoo gering, dat op onze opnamen waarbij de K maximaal 25 is, deze in het geheel niet valt waar te nemen. De banden gedragen zich dus schijnbaar als afkomstig van een $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ -overgang. Het zuurstof-atoom bezit geen kernspin; dit gaat gepaard met het ontbreken van die rotatietermen, die in de kernen antisymmetrisch zijn. Bij een toestand als de grondtoestand van zuurstof, die gekarakteriseerd wordt door $^3\Sigma_g^-$, zijn dit de termen met even K . De banden bezitten dus alleen de oneven genummerde rotatielijnen.

Het groote voordeel van een absorptiespectrum boven een emissiespectrum, in een onderzoek als dit, is het bekend zijn van de verdeling van de moleculen over de verschillende begintoestanden. De

¹⁾ W. OSSENBRÜGGEN, Z. Phys., 49, 167, 1928.

²⁾ J. CURRY en G. HERZBERG, Ann. d. Phys. 19, 800, 1934.

³⁾ H. P. KNAUSS en S. S. BALLARD, Phys. Rev., 48, 796, 1935.

kennis van deze verdeeling is noodig om uit de gemeten intensiteitsverhouding van de banden de verhouding van de overgangswaarschijnslijkheden te kunnen berekenen. Nu is reeds bij meerdere onderzoeken (o.a. JOHNSON en TAWDE) gebleken, dat van een thermisch evenwicht in lichtbronnen als boog, vonk, ontladingsbuis in vele gevallen geen sprake is, zoodat uit de eventueel bekende translatietemperaatuur van de lichtbron of uit de verdeeling over de verschillende rotatie-begintoestanden geen conclusies kunnen worden getrokken betreffende de verdeeling van de moleculen over de begintoestanden van de trilling. Deze moeilijkheid nu doet zich bij een absorptiespectrum, als in dit onderzoek gebruikt, niet voor, daar ongetwijfeld een thermisch evenwicht in zuurstof van kamertemperaatuur bestaat.

In tabel I zijn, voor het goede overzicht, de golflengten van de nullijnen van het Schumann-Runge-systeem gegeven voor de benedentoestanden $v'' = 0$ en $v'' = 1$ en voor de boventoestanden $v' = 0$ tot $v' = 9$. De golflengten zijn berekend uit het vibratie-

TABEL I.

Golflengten (vacuum) van enkele banden van het systeem.

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	2025,7	1998,3	1971,9	1947,3	1924,3	1902,7	1882,6	1863,8	1846,7	1830,1
1	2091,6	2061,7	2033,6	2007,4	1983,6	1960,7	1939,3	1919,4	1901,3	1883,6

schema, dat gegeven wordt door OSSENBRÜGGEN. De intensiteit van deze banden is zoodanig, dat bij een absorbeerende laag van 3 m *lucht* van 1 atmosfeer, de $2 \rightarrow 0$ band een intensiteit heeft, die voor de meting daarvan geschikt is. De intensiteit van de banden neemt steeds toe naar het ultraviolet d.w.z. $I_{2 \rightarrow 0} < I_{3 \rightarrow 0} < I_{4 \rightarrow 0}$ enz. Daar de absorbeerende laag in de gebruikte spectrograaf zelf al 3 m lang is, pasten wij twee verschillende methoden toe. In het eerste deel van het onderzoek werden alle opnamen met *lucht* van 1 atm. druk gemaakt, in het tweede deel werd de druk gevarieerd.

Indeeling.

De indeeling van het proefschrift is als volgt:

In Hoofdstuk I wordt de geheele apparatuur uitvoerig beschreven, zoowel de in het eerste als in het tweede deel van het onderzoek gebruikte.

In Hoofdstuk II wordt de methode van het eerste deel van het onderzoek besproken, waarbij in het bijzonder ter sprake komt een manier om uit enkele verschillend belichte, doch overigens gelijke absorptiespectra een zwartingskromme te construeeren. De intensiteitsverhoudingen van de banden $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 0$ en $3 \rightarrow 0$ worden gegeven.

In Hoofdstuk III worden allereerst een drietal punten besproken, die voor het onderzoek van groot belang zijn, nl. de golflengte-afhankelijkheid van de zwartingskromme, de absorptiewet, de lijnvorm in afhankelijkheid van de druk. Daarna worden methode en resultaten van het tweede deel van het onderzoek vermeld.

Hoofdstuk IV geeft tenslotte een vergelijking met de theorie. Het principe van FRANCK—CONDON wordt er in besproken en toegepast op de verkregen resultaten. De overgangswaarschijnlijkheden van twee banden worden berekend.